



① 日本国特許庁

公開特許公報

特許原頁 (特許法第30条第1項の適用を受けようとする出願)

昭和48年9月14日

特許庁長官 斉藤英雄 致

1. 発明の名称
スチレンの製造法
2. 発明者
住所 東京都品川区南大井6-18-1-103/
氏名 藤元 薫 (ほか2名)
3. 特許出願人
住所 東京都港区六本木7-17-22-903
氏名 工力 泰 碩 (ほか2名)
4. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 特許法第30条第1項の適用を受けようとする書面 1通

⑪ 特開昭 50-53333

⑬ 公開日 昭50.(1975) 5.12

⑭ 特願昭 48-103244

⑮ 出願日 昭48.(1973) 9.14

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 7308 4A

6430 43

7038 43

⑫ 日本分類

16 C1

16 C121

13(9)G33

⑬ Int.Cl²

C07C 15/10

C07C 5/48

B01J 27/06

明 細 書

1. 発明の名称

スチレンの製造法

2. 特許請求の範囲

塩素、酸素、ヨウ素からなる原子の群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子を含有する金属塩と還元パラジウムとを担体に担持したものを触媒とし、これにエチルベンゼンと分子状酸素含有ガスとを接触させることを特徴とするスチレンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ素を除くハロゲンを含有する金属塩

金属塩と還元パラジウムとを担体に担持したものを触媒とし、エチルベンゼンを酸化脱水素してスチレンを製造する方法に関する。

更に詳しくは、フッ素を除くハロゲンを含有する金属塩と還元パラジウムとを担体に担持したものを触媒とし、エチルベンゼンと分子状酸素を含有するガスとの混合物と反応温度150乃至400℃で該触媒上を流してスチレンを高収率で得る酸化脱水素法に関する。

還元パラジウムを担体に担持したものを触媒として酸素の存在下にエチルベンゼンを酸化脱水素してスチレンを得る方法は特公昭44-3322, Chemistry Letters, 1972年, 531頁(日本化学会刊)など公知であるが、

その触媒活性は極めて低く、反応速度を大きくするため
に高温で反応させると二酸化炭素の生成が非常に多くなり、
スクレンの収率は著しく小さくなる。

本発明者は還元パラジウム触媒による炭化水素の
酸化脱水素反応を研究中、フッ素とアミンハロゲンと含有する
金属塩を金属パラジウムと共に担体に担持したものを触
媒とし、分子状酸素の存在に於いて反応を行わせると
二酸化炭素の生成が顕著に抑制されて高選択率で
スクレンが得られる事実を発見した。

本発明の要旨となつた反応例を示すと次の如く
である。シリカゲルを担体とし、金属パラジウムを1重量%、パラ
ジウムと臭化トリウムとのモル比が1:1になるように担持した

ハロゲン化物と同様の効果を有することから分つた。

このに於いて本発明者は本反応を更に拡張し確認
するために実験を積み重ねた結果、

- (1) 担体としては活性炭、シリカゲル、アルミナ、セオライトなど通
常担体として用いられるものが広く使用できること、
 - (2) 水蒸気は本反応に直接的には関与しないが、活性低下の
防止に効果があること、
 - (3) 反応温度は150乃至400°Cの範囲がよいこと、
 - (4) 空間速度は500~10,000 h^{-1} (常圧基準) が適
当であること、
- などから明らかになり、かくして本発明者は次の構成内容
を有する本発明を完成した。

特開昭50-53233(2)

ものを触媒とし、エチルベンゼン:酸素:窒素:水蒸気とのモル比
が1:1:3.5:10なる混合ガスを305°Cで触媒上を流した
ところ、1回通過の生成物収率はスクレン22.5%、二酸化
炭素0.7%であった。これに対し臭化トリウムを担持した
場合には反応温度315°Cでスクレン1.9%、二酸化炭素
7.1%であった。

そこで本発明者は種々の金属のハロゲン化物に
ついて更に検討を加えた結果、酸化脱水素活性は塩化
トリウム、塩化カルシウムなどの塩化物、臭化トリウム、
臭化マグネシウムなどの臭化物が最も大であり、ヨウ化物
がこれに次ぎ、フッ化物は殆ど効果がないことが分つた。
また塩素酸塩、臭素酸塩などのオキシハロゲン化物も

すなわち、塩素、臭素、ヨウ素からなるハロゲンの群から
選ばれる少なくとも一種のハロゲン原子と含有する金属塩と還
元パラジウムとを担体に担持したものを触媒とし、これに
エチルベンゼンと分子状酸素含有ガスとを接触させて酸化
脱水素反応を行わせることを特徴とするスクレンの製造法
である。

本発明に於いて使用するハロゲン化物としては、本
発明の反応条件に於いて変質することなく安定に存在し得る
ハロゲン化物であれば何でもよい。すなわち、本添加塩を
構成する金属としてはアルカリ金属としてはリチウム、ナ
トリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、アルカリ土類金
属としてはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、

バリウム、重金属、希土類金属としてはアルミニウム、亜鉛、スカンジウム、トリウム、タリウム、鉄、ニッケル、コバルト、銅が有効である。また本添加塩を構成する陰イオンとしては前記の如くクロロイオン、フロムイオン、ヨードイオン、ハロゲンイオン、他、塩素酸イオン、臭素酸イオン、ヨウ素酸イオン、オキシ酸イオンが有効である。

本発明で用いる触媒を調整するには還元パラジウム原料の性質、添加塩の性質、両者の相互作用に依りた担持法を採用する必要がある。一律に調整法を規定することは出来ないが、還元パラジウム原料としてパラジウム塩、例えば塩化パラジウムを用いる場合は調整法は極めて簡単となり、通常パラジウム塩と

パラジウムに対する添加塩の配合割合は当量比で還元パラジウム1に対し0.1乃至20である。本発明で用いる担持物質としては活性炭、多孔質ガラス、シカゲル、アルミナ、シカアルミナ、ゼオライト、炭化珪素、シカマグネシア、シカジルコニヤなどが有効である。

本発明に於ける反応に用いられる原料ガスの組成について述べれば、エチルベンゼンの組成は原料ガス中の2乃至70容量%、好ましくは5乃至50容量%である。エチルベンゼンに対する酸素の割合はエチルベンゼン1モルに対し酸素0.12乃至15モル、好ましくは0.25乃至5モルである。本発明に於ける反応温度は150乃至400℃であり、好ましくは200乃至350℃である。また空間速度は200乃至

特開 昭50-53333(3)
添加塩の水溶液又は水性溶液に担体と投入し、含浸法、吸着法などにより塩を担持した後、貴金属塩を還元して還元パラジウムを生成させる。

パラジウム塩の還元法には水素還元、炭化水素ガスによる還元、ホルムアルデヒド還元、ヒドラジン還元が有効であるが、還元操作中に添加塩の変質を起す方法を選ぶ必要がある。水素還元は操作が簡単で不純物混入の可能性が少なく最も普通に行われる方法であり、その操作は水素気流中300乃至500℃に3乃至8時間加熱すればよい。

本発明に於ける還元パラジウムの担持率は0.1乃至10重量%、好ましくは0.5乃至5重量%である。還元

10,000 hr^{-1} であり、好ましくは500~5,000 hr^{-1} である。本反応の圧力は0.5乃至50気圧、好ましくは1乃至15気圧である。本発明に於ける反応装置としては固定床及び流動床のいずれもが使用できる。

以下本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[実施例 1~10]

計算量の塩化パラジウムを0.2規定の塩酸に溶解し、表面積350 m^2/g のシカゲル粒子と投入して含浸法で塩化パラジウムを担持し、150℃で減圧乾燥した。塩化パラジウムの担持量は金属パラジウム換算で1重量%

である。次いでこれを450℃の水素気流中で3時間還元した。計算量のハロゲン化アルカリを水に溶解して5%の水溶液を作り、上記還元パラジウム担持シリカゲルを投入して蒸発乾固して添加塩を担持した。この触媒を内径16mmのパイレックス製ガラス管に充填し、エチルベンゼン:酸素:水蒸気のモル比が1:1:8の混合ガスを260乃至315℃で常圧で触媒上を通した。反応開始後約1時間で活性は定常状態に達した。定常状態における反応成績を第1表に示した。但し空流速は2,900 hr^{-1} 、Xは還元パラジウムに対する添加塩のモル比である。

実施例番号	添加塩	X	反応温度(℃)	収率(モル%)	
				スチレン	二酸化炭素
1	塩化ナトリウム	4	260	9.5	0.4
2	塩化ナトリウム	4	"	11.5	1.0
3	"	8	"	6.5	0.6
4	塩化セシウム	8	"	12.8	1.5
5	塩化カリウム	8	"	13.0	1.1
6	なし	0	"	2.2	4.7
7	塩化ナトリウム	8	310	28.0	7.0
8	塩化セシウム	8	"	30.1	5.4
9	塩化ナトリウム	8	"	20.1	4.8
10	なし	0	315	4.1	7.4

[実施例 11~18]

第1表と同様の方法で表面積150 m^2/g のガンマ-アルミナに還元パラジウムを1重量%担持した後、これに水溶液から水酸化ナトリウム、ハロゲン化ナトリウムと蒸発乾固して触媒を担持した。以上の如くして作った触媒を用い、第1表と同じ条件でエチルベンゼンの酸化脱水素反応を行った。結果を第2表に示す。

[実施例 19~30]

第2表と全く同じ方法で触媒を作り、且全く同じ条件で酸化脱水素反応を行った。結果を第3表に示す。

実施例番号	添加塩	X	反応温度(℃)	収率(モル%)	
				スチレン	二酸化炭素
11	なし	0	250	4.5	5.6
12	カセイン-9	1	"	5.1	5.7
13	フッ化ナトリウム	1	"	1.1	0.01
14	塩化ナトリウム	1	"	15.3	1.1
15	臭化ナトリウム	1	"	14.2	0.2
16	ヨウ化ナトリウム	1	"	8.6	3.2
17	臭化ナトリウム	1	305	36.1	0.7
18	ヨウ化ナトリウム	1	"	17.3	4.6

第 3 表

実施例 番号	添加塩	ス	反応温度 (℃)	収率(モル%) スレンニ酸炭素
19	臭化ナトリウム	/	300	40.1 1.3
20	臭化カルシウム	/	"	43.2 1.1
21	臭化マグネシウム	/	"	39.6 0.8
22	臭化亜鉛	/	"	25.2 0.4
23	臭化スズ	/	"	36.5 1.3
24	臭化タンタル	/	"	21.1 0.4
25	臭化鉄	/	"	36.6 1.6
26	臭化コバルト	/	"	40.4 1.2
27	臭化ニッケル	/	"	35.1 0.8
28	臭化銅	/	"	44.1 3.3
29	臭化酸化銅	/	"	38.8 1.0
30	臭化バリウム	/	"	42.2 2.2

5. 前記以外の発明者

住所 東京都台東区谷中 5-2-9
氏名 山田 潤 (印)

住所 東京都港区六本木 7-17-22-903
氏名 工刀 泰 碩 (印)